

ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1996-425384 [42] WPIX

DNC C1996-134062

TI New esterified and polyester-grafted starch - produced by reacting esterifying agent and grafting agent with starch in non-aqueous solvent, used for moulding article having flexibility and toughness without plasticiser.

DC A11

IN KAWAMATSU, T; OKUMURA, Y; TANAKA, H; UTSUE, I

PA (NICO-N) JAPAN CORN STARCH CO LTD; (NICO-N) NIPPON CORNSTARCH KK; (NICO-N) NIPPON CORN STARCH KK

CYC 22

PI WO 9627616 A1 19960912 (199642)\* JA 64 C08B031-02

RW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

W: AU CA FI KR

AU 9648427 A 19960923 (199702) C08B031-02

JP 08301994 A 19961119 (199705) 13 C08G063-08

JP 09031308 A 19970204 (199715) 14 C08L067-00

US 5693786 A 19971202 (199803) 10 C08B031-02 &lt;--

FI 9703497 A 19971022 (199804) C08B000-00

EP 814092 A1 19971229 (199805) EN 33 C08B031-02

R: BE DE FR GB IT NL SE

US 5719214 A 19980217 (199814) 10 C08L003-00

JP 2742892 B2 19980422 (199821) 12 C08G063-08

KR 98702713 A 19980805 (199932) C08B031-02

AU 707060 B 19990701 (199937) C08B031-02

JP 3055001 B2 20000619 (200033) 13 C08L067-00

EP 814092 B1 20011107 (200169) EN C08B031-02

R: BE DE FR GB IT NL SE

DE 69616766 E 20011213 (200205) C08B031-02

KR 394412 B 20031114 (200421) C08B031-02

ADT WO 9627616 A1 WO 1996-JP459 19960228; AU 9648427 A AU 1996-48427 19960228;

JP 08301994 A JP 1995-133873 19950531; JP 09031308 A JP 1995-179035

19950714; US 5693786 A US 1996-606703 19960226; FI 9703497 A WO 1996-JP459

19960228, FI 1997-3497 19970826; EP 814092 A1 EP 1996-904265 19960228, WO

1996-JP459 19960228; US 5719214 A US 1996-606879 19960226; JP 2742892 B2

JP 1995-133873 19950531; KR 98702713 A WO 1996-JP459 19960228, KR

1997-706120 19970902; AU 707060 B AU 1996-48427 19960228; JP 3055001 B2 JP

1995-179035 19950714; EP 814092 B1 EP 1996-904265 19960228, WO 1996-JP459

19960228; DE 69616766 E DE 1996-616766 19960228, EP 1996-904265 19960228,

WO 1996-JP459 19960228; KR 394412 B WO 1996-JP459 19960228, KR 1997-706120

19970902

FDT AU 9648427 A Based on WO 9627616; EP 814092 A1 Based on WO 9627616; JP

2742892 B2 Previous Publ. JP 08301994; KR 98702713 A Based on WO 9627616;

AU 707060 B Previous Publ. AU 9648427, Based on WO 9627616; JP 3055001 B2

Previous Publ. JP 09031308; EP 814092 B1 Based on WO 9627616; DE 69616766

E Based on EP 814092, Based on WO 9627616; KR 394412 B Previous Publ. KR

98002713, Based on WO 9627616

PRAI JP 1995-179035 19950714; JP 1995-44491 19950303;

JP 1995-133873 19950531

REP JP 5125101

IC ICM C08B000-00; C08B031-02; C08G063-08; C08L003-00; C08L067-00

ICS A01N043-04; A61K031-715; C08B031-04; C08K003-00; C08K005-00;

C08L003-06

ICI C08L051:02, C08L067-00, C08L101:00

AB WO 9627616 A UPAB: 19961021

A starch is esterified and grafted with a polyester. The acid to be used for esterifying is selected from saturated and unsaturated 2-18C fatty

acids and aromatic carboxylic acids. The polyester is a polymer prepared by the ring opening of at least one compound selected from lactones having 4- to 12-membered rings and having the terminal hydroxyl gp. substantially blocked with an ester gp..

Also claimed are: (1) a thermal elasticisable resin compsn. comprising the esterified and polyester-grafted starch as the whole or a part of the base polymer and, opt., a biodegradable elasticiser and/or a filler; and (2) a method of producing the starch.

Pref. in the starch the substitution degree (DS) of the esterifying is 0.1-3.0 and the grafted molecule substitution degree of the polyester is 0.1-20 The biodegradable elasticiser is at least one of phthalate ester, aromatic carboxylate ester, phosphate ester, polyester elasticiser etc.. The filler can be a natural inorganic filler, natural organic filler or synthetic filler. An esterified and polyester-grafted polymer starch alloy is a mixture of esterified and polyester-graft polymer starch and independent polyester.

USE - The starch can be moulded as sheet, film etc..

ADVANTAGE - The moulded article obtained from the starch can easily achieve a desired flexibility, toughness and moisture-related characteristics on a practical level without plasticiser.

Dwg.0/9

FS CPI  
FA AB  
MC CPI: A03-A; A05-E01A2; A10-E07

=>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31308

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	LPD		C 0 8 L 67/00	LPD
C 0 8 G 63/08	NLZ		C 0 8 G 63/08	NLZ
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
5/00			5/00	
// (C 0 8 L 67/00				

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-179035	(71) 出願人	391026210 日本コーンスターチ株式会社 愛知県名古屋市中区丸の内2丁目20番19号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月14日	(72) 発明者	田中 秀行 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン スターチ株式会社開発研究所内
		(72) 発明者	川松 哲也 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン スターチ株式会社開発研究所内
		(72) 発明者	打江 勇 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン スターチ株式会社開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 飯田 堅太郎 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルグラフト重合澱粉アロイ

(57) 【要約】

【課題】 可塑剤を必要とせずに、あるいは、極少量添加するのみで成形品に所用の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に付加させることができるポリエステルグラフト重合澱粉アロイ及びその合成方法さらには当該アロイを用いた生分解性熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリエステルグラフト鎖を澱粉分子上に有し、前記グラフト鎖末端及び澱粉直結の水酸基の一部又は全てがエステル基により封鎖されているポリエステルグラフト重合澱粉と、前記ポリエステルグラフト鎖と同一構成単位を有し、末端水酸基の一部または全てがエステル基により封鎖されている独立ポリエステルとが均一混合されてなるポリエステルグラフト重合澱粉アロイ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記ポリエステルグラフト重合澱粉と独立ポリエステルとが均一混合されてなるポリエステルグラフト重合澱粉アロイ。

(a) ポリエステルグラフト重合澱粉…ポリエステルグラフト鎖（特に断らない限り、以下「グラフト鎖」と略す）を澱粉分子上に有し、前記グラフト鎖末端及び澱粉直結の水酸基の一部又は全てがエステル基により封鎖されている。

(b) 独立ポリエステル…前記グラフト鎖と同一構成単位を有し、末端水酸基の一部または全てがエステル基により封鎖されている。

【請求項2】 請求項1において、ポリエステルグラフト重合澱粉アロイ中の前記独立ポリエステルの比率が5～70wt%であることを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイ。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記ポリエステルグラフト重合澱粉アロイ中の水酸基のエステル封鎖率が15～100%であり、前記ポリエステルのグラフト化分子置換度が0.1～20、グラフト鎖及び独立ポリエステルの分子量が500～200000であることを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイ。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法であって、澱粉に、エステル化/グラフト化触媒及び澱粉溶解性の非水有機溶媒を加えて加温溶解後、ラクトン（2量体・3量体を含む）をグラフト化試薬として加えて反応させ、その中間段階で、ラクトンの開環重合触媒を添加して、澱粉へのラクトンのグラフトポリエステル化重合反応と、独立ポリエステル重合反応を同時に行い、その後、エステル化試薬を添加して、グラフト鎖末端水酸基・分子相溶化ポリマー末端水酸基・澱粉直結水酸基の一部又は全てを同時にエステル封鎖することにより製造することを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法。

【請求項5】 請求項4において、重合反応を生じるモノマーが、環員数が4から12の一量体以上の少なくとも一種以上のラクトンであることを特徴とする請求項4に記載のポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法。

【請求項6】 請求項4又は5において、重合反応が、真空度の数値が200mmHg以下の減圧下、200℃以下の温度で行われることを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法。

【請求項7】 請求項4～6のいずれかにおいて、エステル化試薬が炭素数2から18のエステル反応残基を有する、ビニルエステル、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物であることを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法。

【請求項8】 請求項4～7のいずれかにおいて、エ

テル化/グラフト化触媒が、アルカリ・アルカリ土類・両性金属のいずれかに属する金属の水酸化物及び/又は鉍酸塩及び/又は炭酸塩及び/又はアルコキシドであることを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法。

【請求項9】 請求項4～7のいずれかにおいて、独立ポリエステル重合反応触媒が①アルカリ・アルカリ土類・両性元素に属する金属の水酸化物及び/又は鉍酸及び/又は炭酸塩及び/又はアルコキシド、②アミン基をその構成単位の中に持つ化合物であることを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイ重合澱粉の合成方法。

【請求項10】 請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルグラフト重合澱粉アロイをベースポリマーの全部又は一部とすることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】 請求項10において、前記ベースポリマー100重量部に対して、副資材として生分解性可塑剤1～90重量部が、配合されてなることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】 請求項11において、ベースポリマー100重量部に対して、副資材として、さらに、分散系薬剤0.001～100重量部配合されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項13】 請求項10において、前記ベースポリマー100重量部に対して、副資材として有機質・無機質フィラー1～70重量部が配合されてなることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項14】 請求項13において、ベースポリマー100重量部に対して、副資材として、さらに、分散系薬剤0.001～100重量部が配合されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項15】 請求項10において、前記ベースポリマー100部に對し、副資材として、分散系薬剤0.001～100重量部が配合されてなることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項16】 請求項10において、前記ベースポリマー100重量部に対して、副資材として生分解性可塑剤1～90重量部、及び、有機質・無機質フィラー1～70重量部が、それぞれ配合されてなることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項17】 請求項16において、ベースポリマー100重量部に対して、副資材として、さらに、分散系薬剤0.001～100重量部配合されてなることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項18】 請求項10～17のいずれかにおいて、前記ポリエステルグラフト重合澱粉アロイと混合されるポリマーが、エステル及び又はエーテル系澱粉誘導体、ポリオレフィン系ポリマー、ポリビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、

ポリアルコキシド系ポリマー、セルロース誘導体の群から1種又は2種以上が選択されることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項19】 請求項11、12、16、17のいずれかにおいて、前記生分解性可塑剤として、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、燐酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれかから1種又は2種以上が選択されることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項20】 請求項13、14、16、17のいずれかにおいて、前記フィラーとして、天然系無機質フィラー、天然系有機質フィラー、及び合成系フィラーのいずれかから1種又は2種以上が選択されることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項21】 請求項12、14、15、17のいずれかにおいて、前記分散系薬剤として、金属脂肪酸塩、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性又はアニオン性水溶性合成高分子、縮合燐酸塩、カチオン澱粉誘導体、セルロース誘導体、植物ガム及びその誘導体、動物性高分子、微生物高分子、合成高分子エマルジョンのいずれかから1種又は2種以上が選択されることを特徴とする生分解性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なポリエステルグラフト重合澱粉アロイ及びその合成方法、さらには、当該ポリエステルグラフト重合澱粉アロイをベースポリマーの全部又は一部とする生分解性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【用語・略語の説明】以下に、本明細書で使用する用語・略語を説明する。

【0003】(1) アロイ…異種ポリマー相互が、均一混合系のポリマーブレンドのものを言い、本発明では、同一反応系内で、同時的または逐次的に合成される、エステル化ポリエステルグラフト重合澱粉とポリエステルの分子状態での混合物のことを言う。

【0004】(2) エステル封鎖率…グラフト及び独立ポリエステルの末端水酸基と澱粉分子直結の水酸基のエステル型封鎖率を意味する。全ての水酸基が封鎖された場合は、封鎖率100%となる。

【0005】(3) DS値…誘導体のエステル化・エーテル化度を示し、グルコース残基1個当たりの置換水酸基の平均値。全ての水酸基が封鎖された場合は、DS=3となる。

【0006】(4) グラフト化分子置換度(MS)…下記式により求めたものを言う。

【0007】 $MS = (\text{グラフト化ラクトン重量} / \text{ラクトン分子量}) / (\text{仕込み澱粉重量} / \text{澱粉分子量})$

(5) PCL…ポリカプロラクタン、PLA…ポリラクティックアシッドPHV/H…ポリヒドロキシブチレート／バレエート

(6) phr…副資材のベースポリマー100重量部に対する配合重量部数を意味する。

【0008】

【従来の技術】 近年、盛んに実用化開発が行われている生分解性の樹脂及びその組成物としては、

1) ポリエステル系合成樹脂、例えばPCL、PLA、PHB/V

2) セルロース誘導体

3) PVA又はエチレン酢ビコポリマーと未変性澱粉のブレンド

4) 高度エステル化澱粉(特に高置換度酢酸エステル澱粉)

等が主なものとして挙げられる。

【0009】中でも高置換度酢酸エステル澱粉系樹脂がその製造コストの安さから注目を浴びており、本発明の発明性に直接的な影響を与えるものではないが、USP 5367067、PCT/US92/02003、特表平5-508185等の特許出願、A.M.Mark and C.L.Mehlretterの澱粉エステル合成法(1972, "Die Starke" P-73)等の文献が公知である。又、最近澱粉グラフト化合物による生分解性澱粉系樹脂の開発も行われている。特開平5-125101号公報(旭化成)、“A New Biodegradable Plastic Made from Starch Graft(methyl Acrylate) Copolymer” Journal of Applied Polymer Science, Vol.22, 459-465, 1978 がその例である。

【0010】しかし、澱粉エステル又は、グラフト重合澱粉合成のいずれの公知技術に関しても、工業化レベルでの実用化可能な段階のものではないと考えられ、本発明者らが知るかぎりにおいては、上記澱粉誘導体を使用した生分解性プラスチックが実用化され上市された例を見聞しない。その理由は、下記の如くであると推定される。

【0011】即ち、高度エステル化澱粉やポリエステルグラフト重合化のみの澱粉を使用した成形品等(成形品、フィルム、シート等を言う。)について、本発明者らが、試験検討した結果は、下記のことが分かった。

【0012】(1) 物性試験を行った結果によれば、

1) 成形品等に形成した場合において、脆く実用化レベルの靱性を得難い。実用化レベルの靱性を得ようとしたら、また軟質成形品を得ようすると多量に可塑剤を配合する必要がある。これは機械強度の低下・物性の経時劣化等の問題を引き起こす。

【0013】2) 成形品等は、水分の影響を受け易く、即ち、感水性が高く、耐水性・耐湿性・撓水性・耐水蒸気透過性等の水環境下物性において実用化レベルのものを得難い。

【0014】(2) ポリエステルグラフト化反応について

解析を行った結果によれば、

1)反応温度が高く、澱粉の熱劣化を生じている。

【0015】2)反応生成物の親水性が高く、実用的な水系での回収が出来ない。

【0016】3)グラフト側鎖の重合度が上がらない。

【0017】更に、他の合成系熱可塑性樹脂とのブレンドに関しては、従来の酸無水物や酸ハロゲン化物を使用した低分子量・高置換度エステル化澱粉或いは、グラフト重合化のみの澱粉誘導体の場合は、機械強度はブレンド期待値よりも低く、又ブレンド後の樹脂の透明性は見

られない。

【0018】これらは、概ね、樹脂相互の混和性（コンパティビリティ）に起因しており、澱粉の分子構造の面から考えると、混和性の良い悪いの程度は、澱粉分子上の置換基分布・変性程度・分子量に関係していると見られ、実用上、前記現象を改良した、既存合成樹脂との混和性の良好な樹脂或いは、樹脂組成物の出現が望まれていた。

【0019】本発明は、上記にかんがみて、可塑剤を必要とせず、あるいは、極少量添加するのみで成形品に所用の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に付加させることができるポリエステルグラフト重合澱粉アロイ及びその合成方法さらには当該アロイを用いた生分解性熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、澱粉系生分解樹脂の研究開発に鋭意努力をした結果、下記構成のポリエステルグラフト重合澱粉アロイ及びその合成方法、さらには、生分解性熱可塑性樹脂組成物に想到した。

【0021】(1) 本発明のポリエステルグラフト重合澱粉アロイは、全部又は部分的に末端エステル封鎖されたポリエステルのグラフト側鎖を澱粉分子上に有し、澱粉分子上の非グラフト化水酸基の一部又は全てがエステル基により封鎖されたポリエステルグラフト重合澱粉に、グラフト側鎖と同一構成単位を有する独立ポリエステルが均一混合（実質的に分子相溶化）されてなることを特徴とする。

【0022】(2) 本発明のポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法は、澱粉に、エステル化／グラフト化触媒及び澱粉溶解性の非水有機溶媒を加えて加温溶解後、ラクトン（2量体・3量体を含む）をグラフト化試薬として加えて反応させ、その中間段階で、ラクトンの開環重合触媒を添加して、澱粉へのラクトンのグラフトポリエステル化重合反応と、独立ポリエステル化重合反応を同時に行い、その後、エステル化試薬を添加して、グラフト鎖末端水酸基・分子相溶化ポリマー末端水酸基・澱粉直結水酸基の一部又は全てを同時にエステル封鎖することにより製造することを特徴とする。

【0023】(3) 本発明の生分解性熱可塑性樹脂組成物

は、上記(1)に記載のポリエステルグラフト重合澱粉アロイをベースポリマーの全部又は一部とすることを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】以下の説明で、配合単位を表す「%」は、特に、断らない限り「wt%」を意味する。

【0025】A. 本発明のポリエステルグラフト重合澱粉アロイは、基本的には、エステル化と共に、ポリエステルのグラフト化がなされている、ポリエステルグラフト重合澱粉に、該グラフト側鎖と同一構成単位を有する独立ポリエステルが均一分散されているアロイである。

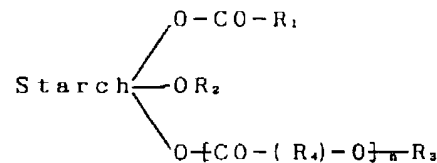
【0026】ここで、エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種又は2種以上から選択され、グラフト化・ポリマー化反応したポリエステルが、環員数4～12の1種又は2種以上から選択されるラクトンの開環重合体であり、澱粉直結の水酸基、グラフト側鎖末端水酸基、独立ポリマー末端水酸基の全部又は一部がエステル封鎖されている。

【0027】即ち、ポリエステルグラフト重合澱粉アロイは、下記構造式で示されるものである。

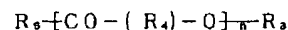
【0028】

【化1】

ポリエステルグラフト重合澱粉



+ 独立ポリエステル



【0029】ここでStarch：澱粉（低度変性化工澱粉を含む）分子残基

R<sub>1</sub>：炭素数1～17（好ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

R<sub>2</sub>：水素又は炭素数2～18のアシル基

R<sub>3</sub>：炭素数2～18のアシル基又は水素

R<sub>4</sub>：C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>（m=1～11）で代表される、1種又は2種以上の飽和炭化水素基

R<sub>5</sub>：炭素数10以下のアルコキシ基又は多価アルコキシ基（炭素数200以下）又は水酸基

尚、R<sub>1</sub>、上記アシル基におけるアルキル基としては、メチル・エチル・プロピル・ブチル・オクチル・ドデシル・ステアシル等を、アルケニル基としては、アクリル・ヘキセニル・オクテニル等のアルケニル基を、アリー

それぞれ具体的に挙げることができる。これらのうちで、メチル・エチル・プロピル等のアルキル基が特に好ましい。

【0030】ここで、ポリエステルグラフト重合澱粉のエステル封鎖率は15～100%（好ましくは21～100%）であり、ポリエステル（ポリラクトン）のグラフト化分子置換度が0.1～20（好ましくは、0.2～10）である。

【0031】また、グラフト側鎖と同一構成単位を有する独立ポリエステル（ポリラクトン）は、アロイ全体に対する混合率が70%以下（好ましくは50%以下）とする。

【0032】上記グラフト側鎖及び独立ポリエステルの分子量500～200000（好ましくは1000～150000）である。

【0033】上記エステル封鎖率が15%未満では吸湿性・感水性・成型性等の物性に改善効果が薄い。エステル封鎖率は可及的に100%に近い方が、成形品の耐水性等の水環境下物性が向上して好ましい。

【0034】また、グラフト化分子置換度（MS）が、0.1未満でも可塑化は可能であるが、成形品に関する物性改善効果（生分解性を維持しながら水環境下物性を向上させる。）が薄い。MSが20を越えるとコスト・反応時間の面から実際的には無い。

【0035】独立ポリエステルの混合率は、独立ポリエステル及びポリエステルグラフト重合澱粉の分子量と物性、或いは、混合組成物の物性とマテリアルコストのバランスに於いて決定され、バランス上、総重量中5～70%とする。5%未満では、硬く、脆い物性が残り、70%を越えると、剛性が低くなり、コスト的にも好ましくない。

【0036】グラフト側鎖及び独立ポリエステルの分子量は500以下では分子相溶化組成物或いは混合組成物の物性改善への寄与が少なく、200000以上では製造における反応時間等の作業性の面で好ましくない。

【0037】B. 上記ポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成法は、特に限定されないが、別々に合成しておいて、加熱溶融混合、ないし、溶剤希釈混合しても良いが、下記方法で合成することが好ましい。

【0038】ポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法は、ビニルエステル又は酸無水物・酸ハロゲン化物をエステル化試薬とし、ラクトンをグラフト化試薬及び独立ポリマー化試薬として、非水有機溶媒中でエステル化／グラフト化触媒及び独立ポリマー化触媒を使用して澱粉と反応及び重合させ、エステル化及びグラフト化・独立ポリマー化の3種類の反応を同時的又は逐次的に行うこと、を構成の全部又は要部とするものである。

【0039】ポリエステルグラフト重合澱粉アロイの原料澱粉としては、①コーンスターチ、ハイアミロースコーンスターチ、小麦澱粉等の地上茎未変性澱粉、②馬鈴

薯澱粉、タピオカ澱粉等の地下茎未変性澱粉、及び、③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化・酸処理化・デキストリン化された化工澱粉、等を、単独又は複数併用して使用する。

【0040】また、エステル化及びグラフト化・独立ポリマー化を逐次的に行う場合は、どちらを先にしてもよく、グラフト化・独立ポリマー化後エステル化、エステル化後グラフト化・独立ポリマー化その後再エステル化等、任意である。さらには、市販のエステル化澱粉又はポリエステル（ポリラクトン）グラフト重合澱粉を、それぞれ、ビニルエステル・酸無水物・酸ハロゲン化物・ラクトンを試薬としてグラフト化又はエステル化又は独立ポリマー化しても良い。

【0041】＜B-1＞エステル化：エステル化試薬としてのビニルエステルとしては、エステル基炭素数2～18（好ましくは炭素数2～7）のものを、単独又は複数併用して使用する。

【0042】エステル基炭素数が18を越えると、試薬有効率は高くなるが、反応効率が低下する。また、エステル基炭素数2～7の範囲では、反応効率の面で高レベルを維持できて（70%以上）好ましい。

【0043】具体的には、下記のものを例示でき（括弧内はエステル基炭素数）、それらの内で、特に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルが、高い反応効率の観点から好ましい。

【0044】①酢酸ビニル（C2）、プロピオン酸ビニル（C3）、ブタン酸ビニル（C4）、カプロン酸ビニル（C6）、カプリル酸ビニル（C8）、ラウリン酸ビニル（C12）、パルミチン酸ビニル（C16）、ステアリン酸ビニル（C18）等の飽和；又は、アクリル酸ビニル（C3）、クロトン酸ビニル（C4）、イソクロトン酸ビニル（C4）、オレイン酸ビニル（C18）等の不飽和の脂肪族カルボン酸ビニルエステル、

②安息香酸ビニル、p-メチル安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸のビニルエステルを使用可能である。

【0045】酸無水物・酸ハロゲン化物としては、炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の有機酸の酸無水物・ハロゲン化物を挙げることができる。例えば、無水酢酸・無水プロピオン酸・無水酪酸、又は、酢酸・プロピオン酸・酪酸のハロゲン化物を好適に使用可能である。

【0046】非水有機溶媒の一方の態様は、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合である。

【0047】この場合は、精製工程における特別な溶媒回収工程は不要となる。なお、従来のビニルエステルを使用したエステル化反応において、このような反応形式は採用されていない。また、この態様の場合、低分子量化の防止効果及びビニルエステルの反応効率が向上して好ましい一方、ビニルエステルが液状（加熱溶融したものを含む。）のものに限られるとともに、若干の反応不均

一性を有する。これに使用できるビニルエステルとしては、前項記載のビニルエステルを挙げることができる。

【0048】非水有機溶媒の他方の態様は、反応試薬であるビニルエステルを非水有機溶媒として使用できない、又は、使用しない場合である。エステル化反応試薬の種類にとらわれず、反応溶液濃度・反応速度の調整が容易である利点を有し、ビニルエステルを非水有機溶媒に使用するに比して、反応均一性が高い反面、エステル化反応試薬と溶媒との分離回収を必要とする。この場合の非水有機溶媒としては、①ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ピリジン等の澱粉溶解性の極性溶媒、又は、②酢酸エチル・アセトン等の澱粉非溶解性であって、また、ビニルエステル・酸無水物・酸ハロゲン化物・生成エステル化澱粉溶解性(但しビニルエステル・酸無水物・酸ハロゲン化物と非反応性)の極性溶媒を、単独又は複数併用して使用することができる。

【0049】特に、DMSO、DMF、ピリジン等の澱粉溶解性の非水有機溶媒が、反応効率、反応の均一性の観点から好ましい。

【0050】エステル化触媒としては、下記例示の①アルカリ・アルカリ土類・両性金属のいずれかに属する金属の水酸化物及び/又は鉍酸塩もしくは有機酸塩、炭酸塩、或いは金属アルコキシド、②有機物層間転移触媒、及び、③アミノ化合物、の各群のいずれからか選択して使用する。これらの内で、①が反応効率及び触媒コストの観点から好ましい。

【0051】①苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、p-トルエンスルホン酸ソーダ等のアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、p-トルエンスルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；燐酸ソーダ、燐酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、硫酸カリ等の鉍酸塩、アルミン酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛などの両性金属の酸性塩や水酸化物、炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、重炭酸カリウム等の炭酸塩、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、などのナトリウムアルコラート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムエチレート等のトリアルコシアルミニウム化合物、アルミニウムエチルアセテートジイソプロピレート等のアルコキシ系アルミニウムキレート化合物  
②ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸などのアミノ化合物。

【0052】③N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム化合物

上記各種触媒は、製造に際して、予め澱粉に含浸させておくことが、ビニルエステルを媒体とする反応や澱粉を

溶解させない非水媒体中で反応を行う場合に、反応効率が向上して好ましい。

【0053】澱粉に触媒を含浸させる前処理の方法としては、①原料澱粉を触媒を含む水溶液や溶媒に漬ける方法、②触媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をニーダー等の混練装置を使用して混ぜる方法、③触媒を含む水溶液又は、溶媒と澱粉をドラムドライヤー等の澱粉のアルファ化装置でアルファ化する方法、④触媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をバッチクッカー又は連続クッカーで糊化含浸させる方法等、各種の含浸方法が採用可能である。

【0054】エステル化における反応温度条件は、特に規定されないが、通常、30～200℃、反応効率の見地から好ましくは、60～150℃とする。

【0055】従来の酸無水物・酸ハロゲン化物を使用する反応においては、澱粉の低分子量化(加水分解)を防ぐ目的で、40℃以下の温度条件が採用されていたが、ビニルエステルを使用する場合は、酸の副成がないため、それらより高温で反応を行わすことができ、反応効率を増大できる。

【0056】エステル化試薬として使用するビニルエステルの使用量に関しては、原料澱粉1モルに対し、1～20倍モルとし、より好ましくは、1～7倍モルとする。

【0057】また、エステル化触媒の使用量は、通常、対澱粉無水物当たり1～30%とする。

【0058】<B-2>グラフト化：グラフト化試薬としてのラクトン(二量体・三量体環状エステルを含む)は、環員数4～12の1種又は2種以上から選択される(括弧内は環員数)。

【0059】具体的には、β-プロピオラクトン(4) γ-, δ-バレロラクトン(5, 6)、δ-, ε-カプロラクトン(6, 7)、ジサリチリド(8)、トリサリチリド(12)、1, 4ジオキサン-2-オン、グリコリド、ラクチド、トリメチレンカーボネート、エチレンオキサレート等が使用可能である。好ましくは環員数4から7のラクトン、特に、ε-カプロラクトン、ラクチドが好ましい。

【0060】グラフト化は、前記エステル化の前工程又は後工程のいずれで行ってもよく、さらには、市販の適宜置換度のエステル澱粉をグラフト化しても良い。

【0061】重合方法としては、特に限定されず、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等、任意であるが、グラフト化触媒をエステル化触媒と併用できるアニオン重合が好ましい。

【0062】また、重合に使用する溶媒は、エステル化に使用する非水有機溶媒(極性溶媒)中で行うことが好ましい。

【0063】ここで、反応条件は、汎用澱粉に開環重合によりグラフト化時の条件に準ずる。

【0064】グラフト化触媒としては、アニオン重合の



場合、前述のエステル化で使用するものも使用できる。カチオン重合の場合、オキソニウム塩、プロトン酸、ルイス酸や、ルイス酸に共触媒を加えた系を使用可能である。この時、グラフト触媒の配合量は、モノマー100部に対して、0.0005〜50部とする。

【0065】また、配位重合の場合は、アルミニウムや亜鉛の有機金属化合物に0.5〜1.0モル量の水やアセチルアセトン或いはこの両者を加えて反応させた系で行うことができる。

【0066】また、反応温度に関しては、通常200℃以下（好ましくは150℃以下）で行うことができるが、重合度を上げ、澱粉の分子量低下を防止し、反応時間を短縮させる目的では減圧下150℃以下の条件が好ましく、更に、澱粉へのグラフト化を確実化させる意味で、予め澱粉をアルカリ条件下で触媒と共に処理し、澱粉-金属錯体を作成した上でグラフト化反応を実施することが、より好ましい。

【0067】＜B-3＞ 独立ポリマー化反応

通常、常圧下グラフト化反応を生じさせる条件下では、独立ポリマー化反応は非常にゆっくりと進行する。従って、グラフト化反応と独立ポリマー化反応を同時的或いは逐次的に行い、且つ、所定の時間以内に一定の分子量を得るためには、グラフト化反応とは異なった、独立ポリマー化反応に特に効果のある触媒（金属アルコキシド、両性金属水酸化物、両性金属酸の塩が好ましい）を時間をずらして添加することが有効であることが新たに判明した。また、驚くべきことに、この様に時間をずらして触媒を添加することにより、当該分子相溶化物或いは混合組成物の中の独立ポリマーの含有量及び分子量を任意に制御することができ、独立ポリマーの分子相溶化（均一混合化）と共に、生成当該組成物の物性を一層好ましいものにできることも新たに判明した。

【0068】また、温度条件は、グラフト化反応に適用される条件をそのまま採用することができる為、製造面からの反応制御は非常に効率的である。

【0069】＜C＞ 生分解性熱可塑性樹脂組成物

当該生分解性熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部又は一部が、上記ポリエステルグラフト重合澱粉アロイで構成され、副資材として生分解性可塑剤及び／又はフィラー及び／又は分散系薬剤が配合されてなることを基本的構成とする。

【0070】ここでベースポリマー中のポリエステルグラフト重合澱粉アロイの比率は、5〜100wt%、好ましくは、25〜100wt%とする。可塑剤の配合量は、通常、0〜60phr、好ましくは、30phr以下とする。また、フィラー配合量は通常、0〜200phr、好ましくは0〜150phrとする。分散剤及び増粘剤の配合量は、通常、0.005〜100phr、好ましくは、0.01〜50phrとする。

【0071】ベースポリマーとして、ポリエステルグラ

フト重合澱粉アロイと混合するポリマーとしては、エステル及び／又はエーテル系澱粉誘導体、及び、生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、及びポリビニルエステル、の生分解性に優れたポリマー群から1種又は2種以上を選択して使用することが好ましい。

【0072】さらに、ポリアミド系、ポリカーボネート、ポリウレタン等の縮重合合物、ポリビニルエステル以外のビニルポリマー、ポリオレフィン、ポリアルキレンオキシド、及び、生分解性ポリアルキレンオキシド、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンメチルアクリレート共重合体、ABS樹脂、スチレンアクリロニトリル共重合体、等も使用可能である。

【0073】具体的には、

生分解ポリエステル：ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートバレエート等。

【0074】セルロース誘導体：酢酸セルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシアルキルセルロース等。

【0075】ポリビニルエステル：ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等。

【0076】ポリオレフィン：ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン等。

【0077】ビニルポリマー：塩化ビニル、ポリスチレン（ポリビニルエステルを除く）

ポリアルキレンオキシド：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等。

【0078】生分解性可塑剤としては、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれかから1種又は2種以上を選択して使用する。

【0079】具体的には、

フタル酸エステル：ジメチル、ジエチル、ジブチル、ジオクチル等のフタル酸エステル、エチルフタルルエチルグリコレート等

脂肪族二塩基酸エステル：オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸nヘキシル等

芳香族カルボン酸エステル：トリメリット酸トリオクチル、ジエチレングリコールベンゾエート、オキシ安息香酸オクチル等

脂肪酸エステル誘導体：スークロースオクタセテート、ジエチレングリコールジベンゾエートオキシ酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチル、トリアセチン、トリプロピオニン、ジアセチルグリセリン、グリセリンモノステアレート等

磷酸エステル：磷酸トリブチル、磷酸トリフェニル等  
エポキシ可塑剤：エポキシ化大豆、エポキシ化ヒマシ  
油、アルキルエポキシステアレート等

高分子系可塑剤：各種液状ゴム、テルペン類、リニアポ  
リエステル等

フィラーとしては、天然系無機質フィラー又は天然系有  
機質フィラーから一種又は二種以上を選択して使用す  
る。

【0080】具体的には、

無機質フィラー：タルク、酸化チタン、クレー、チョー  
ク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラ  
ス、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種シリカ  
塩、マグネシウム塩、マンガン塩、ガラス繊維、各種セ  
ラミック粉末等。

【0081】有機質フィラー：セルロース繊維や粉（誘  
導体含む）、木粉、パルプ、ピーカンファイバー、綿  
粉、穀物外皮粉、コットンリンター、木材繊維、バガス  
等

分散系薬剤は、いわゆる、分散剤・分散助剤・増粘剤  
（沈降防止剤）等の分散質の分散を促進・維持する薬剤  
を意味し、当該薬剤としては、炭素数4～18の脂肪酸  
塩、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カ  
チオン性又はアニオン性水溶性高分子、縮合磷酸塩、カ  
チオン濃粉誘導体、セルロース誘導体、植物ガム及びそ  
の誘導体、動物性高分子、微生物高分子、水性エマルジ  
ョン化合成高分子から一種又は二種以上を選択して使用  
する。

【0082】具体的には、

炭素数4～18の脂肪酸：ブタン酸ソーダ、オクタン酸  
カリウム、ステアリン酸ソーダ等

ノニオン性界面活性剤：アルキルポリアルキレンオキ  
シド、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステ  
ル、ジメチルポリシロキサン等

アニオン性界面活性剤：アルキル硫酸エステルソー  
ダ、アルキルスルホン酸ソーダ等

水溶性合成高分子：カチオン性ポリアクリルアミ  
ド、PVA、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンイミ  
ン、縮合ナフタレンスルホン酸塩等

縮合磷酸塩：ヘキサメタ磷酸ソーダ、トリ  
ポリ磷酸ソーダ等

カチオン性濃粉誘導体：コーンスターチベース、タピ  
オカスターチベース、馬鈴薯濃粉ベース

セルロース誘導体：カルボキシメチル・カルボキ  
シエチル・ヒドロキシプロピル、カチオン化セルロース  
誘導体等

微生物高分子：キサンタンガム、ポリデキス  
トロース等

植物ガムとその誘導体：アラビアガム、アルギン酸等

動物性高分子：カゼイン、キトサン等

合成高分子：合成ゴムラテックス、ポリ酢 50

酸ビニルエマルション等

<D> 用途

上記本発明のエステル化ポリエステルグラフト重合濃粉  
ーポリエステル分子相溶化組成物及び混合組成物並びに  
熱可塑性樹脂組成物の用途としては、下記の如く、幅広  
い展開が可能である。

【0083】1)エクストルーダー、キャスト、ロール、  
インフレーション等によりフィルム化シート化する。

【0084】2)紙、シート、フィルム、不織布等の加工  
に使用してラミネート製品、塗工製品を得る。

【0085】3)紙の製造工程のいずれかの段階で添加し  
て、機能性を紙・紙加工製品に付与する。

【0086】4)不織布の製造工程のいずれかの段階で添  
加して、機能性を不織布・不織布加工製品に付与する。

【0087】5)水中にエマルション化・分散化して使用  
する。

【0088】6)射出・押出し・ブロー・トランスファー  
・圧縮成型等により中実ないし発泡成型品を得る。

【0089】

【発明の作用・効果】本発明のポリエステルグラフト化  
重合濃粉アロイ及びそれを含む生分解性熱可塑性樹脂組  
成物は、後述の実施例で支持される如く、成形品等に形  
成した場合において、可塑剤の無配合又は少量配合で成  
形品に実用化レベルの常態物性（特に耐衝撃性及び柔軟  
性）を付与することができ、しかも、成形品に実用化レ  
ベルの水環境下物性のものが容易に得られる。

【0090】①即ち、本発明のポリエステルグラフト化  
重合濃粉アロイ及びそれを含む生分解性熱可塑性樹脂組  
成物からなる成形品等は、

1)成型品等の弾性限界内伸びが10%以上のものが容易  
に得られる。

【0091】2)水蒸気透過性が格段に向上する。

【0092】3)フィルム化させる為の可塑剤量を大幅に  
減らし、無可塑剤でのフィルム化が可能となる。（従来  
の濃粉系樹脂或いはブレンドでは不可能であった。）

4)可塑剤添加時の保持能力が各段に向上する。

【0093】5)鉱物質フィラーを50%まで、良好な成  
形性を維持しながら混合できる。

【0094】6)射出成型品の曲げ弾性を下げ、可撓性を  
付与できる。

等の新しい効果も見出だされた。しかも、生分解性は確  
保されている。

【0095】これらの効果は、濃粉のアルコール性水酸  
基を介して導入したアシル基（エステル）と末端水酸基  
が全部又は部分的に略封鎖されたグラフトポリラク  
トン、そして、実質的に分子状態で均一混合（分散）さ  
れている末端水酸基が全部又は部分的に略封鎖されたポリ  
ラクトンの存在が相乗して、分子量の増大とともに、適  
度な結晶性・極性分布・内部可塑化、さらには、濃粉ア  
ルコール性水酸基の封鎖及びポリラクトンの末端水酸基

の略封鎖に起因するものと推定される。

【0096】②そして、本発明のポリエステルグラフト重合澱粉アロイを合成する方法は、従来の高度エステル化澱粉やポリエステルグラフト重合澱粉の合成と、独立ポリエステル化反応では予期し得ない下記の様な作用・効果を奏する。

【0097】1)低温でのポリエステルグラフト化・独立ポリマー化(開環重合)を行う新しい方法の発見(特に減圧下でグラフト化とホモポリマー化を併走させる)により、澱粉の熱解裂による低分子化が防止されたとともに、独立ポリエステルの分子レベルの均一分散化が可能となった。また、グラフトポリマー部(グラフト鎖)の高分子量化も容易となった。

【0098】2)また、澱粉を予めエステル化/グラフト化の共通触媒により下記式の如く、澱粉のアルコール性水酸基を活性化処理(アニオン化)して、ラクトングラフト重合反応とエステル化反応を同一系内で生じさせることができる。

【0099】

$\text{Starch-O}^- \text{M}^+$  ( $\text{M}^+$ :金属イオン)

これにより、重合反応機構上、グラフトを澱粉上に確実に生じさせることが出来る。さらに、エステル化反応を加えることにより、開環重合の停止を行いながら、同時にグラフトポリラクトン及び独立ポリエステル(ポリラクトン)の末端水酸基の封鎖が可能となる為に、重合度が低くとも生成物は疎水性となり、水中での取扱・回収\*

\*が容易となった。即ち、これは、安価な触媒を使用して、ポリマー部重合度の色々異なったポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成(製造)が、反応制御容易に可能ということを意味している。

【0100】

【実施例】以下に、本発明の効果を確認する為に、比較例と共に行った実施例について説明をするが、本発明はそれらの実施例により、何等制約を受けるものではない。

【0101】なお、以下の説明で配合単位を示す『部』は、特に断らないかぎり重量単位を意味する。

【0102】A-1. ポリエステルグラフト化重合澱粉(アロイ)またはエステル化澱粉の合成方法

<実施例1~3及び比較例1~2>それぞれ、図1~5に示す処方に従って、製造(合成)した。(表1参照)表1にそれらの、グラフト化分子置換度、末端エステル封鎖率、独立ポリエステル含有率、エステル置換度をそれぞれ示す。

【0103】なお、グラフト化分子置換度(MS)は、各反応生成物を、四塩化炭素を使用して、24時間ソックスレー抽出し、独立ポリエステを除いた後、酸分解を行って澱粉に結合したポリエステル構成型の重量(ガスクロ定量)を求め、前記MSを求める式に代入して得た。

【0104】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
処 方	図 1	図 2	図 3	図 4	図 5
グラフト化分子置換度	0.85	2.1	1.9	—	1.40*
末端エステル封鎖率	40%	70%	70%	—	—
独立ポリエステル含有率	25%	15%	16%	—	—
エステル置換度	—	—	—	2.45	—

\* 反応生成物は非常に柔らかい水を多く含んだゴム状物質。  
回収・洗浄が困難であった。

【0105】<試験例1>実施例1のポリエステルグラフト重合澱粉アロイ(アセチル化カプロラクトン開環重合体グラフト化澱粉-ポリカプロラクトン分子相溶化アロイ)、比較例1(高置換度アセチル化澱粉)、比較例2(ε-カプロラクトン開環重合体グラフト澱粉)の各々100部に対し、可塑剤(トリアセチン)を、同じレベルの引張り弾性率を示す様に、それぞれ表示部数配合して各樹脂組成物を調製した。但し、実施例1の組成物に関しては、可塑剤を配合しなくても低い弾性率を示すので、可塑剤は添加していない。

【0106】各樹脂組成物を、120℃でエクストルージョン後、射出成形してJIS標準1号のダンベル試験片、曲げ試験片、円盤試験片を作成する。これらの試験片を使い、下記項目の物性試験を下記方法に従って行っ※50

※た。

【0107】1)引張り弾性率・引張り強度・破断時伸び  
JIS K7113

2)吸湿性 上記1号形小型試験片を23℃・75%湿度に96時間保存後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。

【0108】試験結果を示す表2より、比較例1・2は表2中の引張り弾性率を得るのに、各々相応の可塑剤を必要とするが、実施例1は可塑剤を全く必要しないと共に、引張り強度・靱性等においても優れ、さらには、吸湿性等の水分環境下物性も各段に向上していることが分かる。

【0109】

【表2】

17

18

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
可塑剤 (部)	0	45	25
引張り弾性率 条件A	3300	3000	3500
最大引張り強度 条件A (kg/cm <sup>2</sup> )	63	50	45
破断時伸び (%) 条件A	90	30	17
吸湿性 (%) 条件B	1.6	3.5	10.8

条件A: 50%・23℃・72時間調湿後

条件B: 75%・23℃・96時間調湿後

【0110】＜試験例2＞実施例3（アセチル化カプロラクトン・ラクチドグラフト化澱粉-ポリカプロラクトン・ポリラクティックアシッド分子相溶化アロイ）、比較例1、及び比較例2の各生成物100部に対し、可塑剤（トリアセチン）を下記表に示す各部数配合して、各樹脂組成物を調製した。但し、実施例3の樹脂については、可塑剤の配合は無しとした。各樹脂組成物を、140℃でエクストルージョンして、厚さ30μmのフィルムを作成する。このフィルムを坪量125g/m<sup>2</sup>の両晒クラフト紙にヒートシールラミネートを行ってラミネート紙を調製する。該ラミネート紙を用いて、下記項目の物性試験を下記方法に従って行った。

\*

	実施例 3	比較例 1	比較例 2
可塑剤 (部)	0	45	25
水蒸気透過性 (g/24hr・m <sup>2</sup> )	180	945	570
耐水性 (g/m <sup>2</sup> )	4.7	4.8	12.5
屈折強度 (回)	1000<	22	109

調湿条件: 50%・23℃・72時間調湿後

【0113】＜試験例3＞実施例1（アセチル化カプロラクトン開環重合体グラフト化澱粉-ポリカプロラクトン分子相溶化アロイ）、比較例1及び比較例2の各生成物100部に対して、可塑剤（トリアセチン）及びフィラー（タルク）を下記表に示す各部数配合して各樹脂組成物を調製した。該各樹脂組成物を、下記成形条件で射出成形によりJIS標準曲げ試験片（JIS K7203）を調製し、各試験片について曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。

※40 【表4】

	実施例 3	比較例 1	比較例 2
可塑剤 (部)	0	10	10
曲げ強度 タルク30	123	536	490
〃 タルク50	412	成型不能	成型不能
曲げ弾性率 タルク30	10177	62914	55200
〃 タルク50	52800	—	—

【0116】＜試験例4＞ 生分解性試験

★に混ぜ、最大容水量60%となる様に水を加え、炭酸ガス発生量測定装置を使って、25℃で、分解により発生

\*【0111】1)水蒸気透過性 JIS Z0208

2)耐水性 JIS P8140

3)耐折強度 JIS P8114（フィルムの靱性を評価）

試験結果を示す表2より、実施例3は、比較例1・2に比較して、水蒸気透過性、耐水性等の水分環境下物性が各段に優れているばかりでなく、フィルムの靱性の点でも、実施例3は、比較例1・2のいずれに比較しても格段に高いことが分かる。

【0112】

【表3】

※【0114】成形条件: 温度=165℃、射出圧=1次(65%)2次(35%)3次(30%) 射出成形機=日精樹脂工業製PS-40

試験結果を示す表4より、実施例2は、比較例1・2に比較して、無機質フィラーを多量に配合でき、且つ、等量フィラー配合においては、曲げ弾性率が小さく、硬さの低い成形品が得やすいことが分かる。

【0115】

【表4】

する炭酸ガス量を測定して生分解性の試験を行った。その結果を示す下記表より、実施例1は比較例1に優るとも劣らない生分解性が維持されていることが分かる。

【0117】

【表5】

炭酸ガス発生量(ml)	実施例1	比較例1
4時間後	8.2	6.4
12時間後	18.0	15.8
24時間後	28.7	26.9

10

\*

条件 : サンプル量 = 8.600mg  
セル = アルミニウム  
ガス種類/流量 = 窒素/50.00 /分  
加熱速度 = 10℃/分  
ホールド温度 = 220℃

試験結果を示す表6より、実施例1は、比較例1と比較 ※【0120】

してガラス転移温度が低温側に存在し、各種成形に可塑 【表6】

剤無しでも成形可能であることが分かる。 ※

	実施例1		比較例1
オンセット	-28.05	22.48	177.86
エンドセット	-17.87	31.15	184.31

オンセット : 転移開始温度

エンドセット : 転移終了温度

併せてガラス転移温度領域

【0121】<試験例6>実施例1及び、比較例1・2  
に下記表中の可塑剤（トリアセチン）と共にポリエーカ  
プロラクトン（TONE-787：ユニオンカーバイド 30  
社製）を実施例1と同量の配合になる様に、後から固形  
状態でプラストミルを使用して混ぜた樹脂組成物を16  
0℃でエクストルージョンして、厚さ50μmのフィル  
ムを作り、その透明性（光透過率で判定）と伸び率を測  
定した。

【0122】試験結果を示す表7より、実施例1の光透  
過性及び伸び率は、各々の比較例に比べ、格段に高い。★

★このことは、製造過程に於けるグラフト化とポリマー化  
の競争反応と、その結果によるエステル化グラフト重合  
部とポリマー部の分子相溶化が大きく影響しており、本  
発明に関わる組成物は、後で機械的にブレンドさせる方  
法では実現されない新しい組成物であることを示してい  
る。また、その製造過程にも、新規性が存在することを  
示している。

【0123】

【表7】

	実施例1	比較例1	比較例2
可塑剤（部）	0	50	30
TONE-787配合量 （%/樹脂）	0	25	25
光透過性（%）	72	45	61
伸び率（%）	450	170	210

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のエステル化ポリエステルグラフト化  
澱粉アロイの調製処方を示す流れ図

【図2】実施例2のエステル化ポリエステルグラフト化  
澱粉アロイの調製処方を示す流れ図

☆【図3】実施例3のエステル化ポリエステルグラフト化  
澱粉アロイの調製処方を示す流れ図

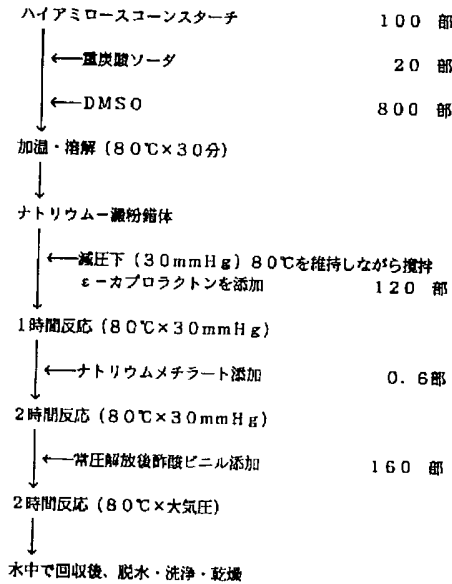
【図4】比較例1のエステル化澱粉の調製処方を示す流  
れ図

☆50 【図5】比較例2のグラフト化澱粉の調製処方を示す流

れ図

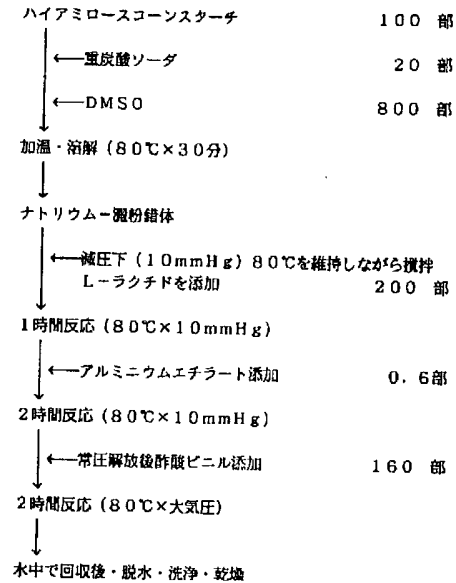
【図1】

## &lt;実施例 1&gt;



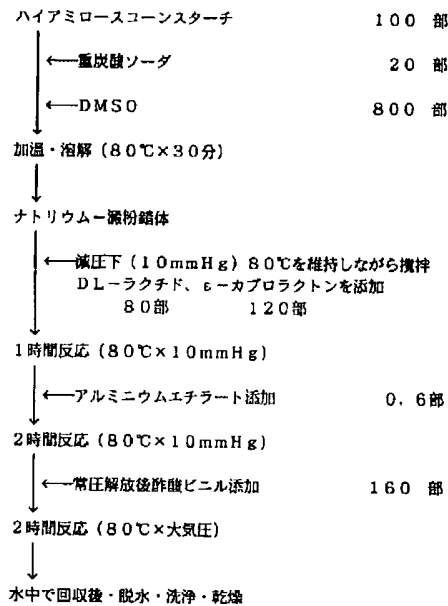
【図2】

## &lt;実施例 2&gt;



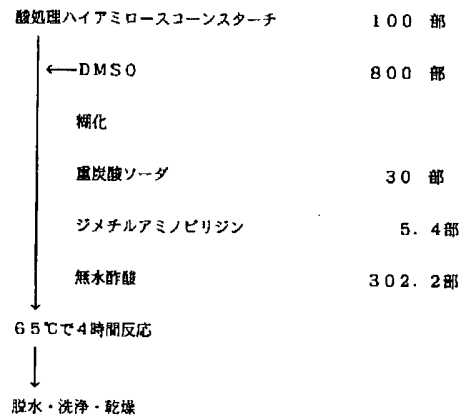
【図3】

## &lt;実施例 3&gt;



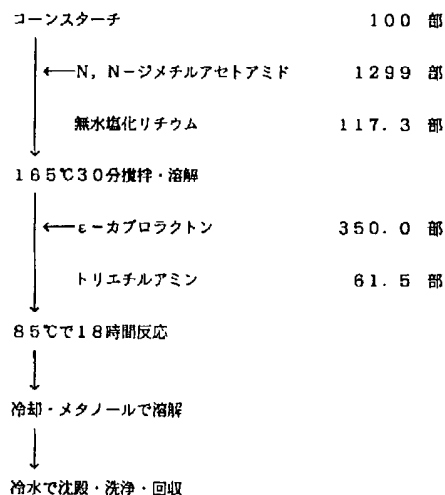
【図4】

## &lt;比較例 1&gt;



【図5】

## &lt; 比較例 2 &gt;



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年8月21日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】 請求項4～7のいずれかにおいて、独立ポリエステル重合反応触媒が①アルカリ・アルカリ土類・両性元素に属する金属の水酸化物及び／又は鉬酸及び／又は炭酸塩及び／又はアルコキシド、②アミン塩をその構成単位の中に持つ化合物であることを特徴とするポリエステルグラフト重合澱粉アロイの合成方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】MS＝（グラフト化ラクトン重量／ラクトン分子量）／（仕込み澱粉重量／澱粉分子量）

（5）PCL…ポリε-カプロラクトン

PLA…ポリラクティックアシッド

PHB/V…ポリヒドロキシブチレート／バレエート

（6）phr…副資材のベースポリマー100重量部に対する配合重量部数を意味する。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】中でも高置換度酢酸エステル澱粉系樹脂がその製造コストの安さから注目を浴びており、本発明の発明性に直接的な影響を与えるものではないが、USP 5367067、PCT/US92/02003、特表平5-508185号等の特許出願、A. M. Mark and C. L. Mehltretterの澱粉エステル合成法（1972, “Die Starke” P-73）等の文献が公知である。又、最近澱粉グラフト化物による生分解性澱粉系樹脂の開発も行われている。特開平5-125101号公報（旭化成）、“A New Biodegradable Plastic Made from Starch Graft (methyl Acrylate) Copolymer” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, 459-465, 1978がその例である。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】①苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、p-トルエンスルホン酸ソーダ等のアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のア

ルカリ土類金属水酸化物；酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、p-トールエンスルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；磷酸ソーダ、磷酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、硫酸カリ等の鉍酸塩；アルミン酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の両性金属の金属酸塩や水酸化物；炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、重炭酸カリウム等の炭酸塩；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のナトリウムアルコラート；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムエチレート等のトリアルコキシアリウム化合物；アルミニウムエチルアセテートジイソプロピレート等のアルコキシ系アルミニウムキレート化合物。

②ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸等のアミノ化合物。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】重合方法としては、特に限定されず、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等、任意であるが、クラフト化触媒とエステル化触媒とを併用できるアニオン重合が好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】セルロース誘導体：酢酸セルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース等。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 51:02  
101:00)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 奥村 康仁

愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン  
スターチ株式会社開発研究所内

(72)発明者 田中 浩

愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン  
スターチ株式会社開発研究所内